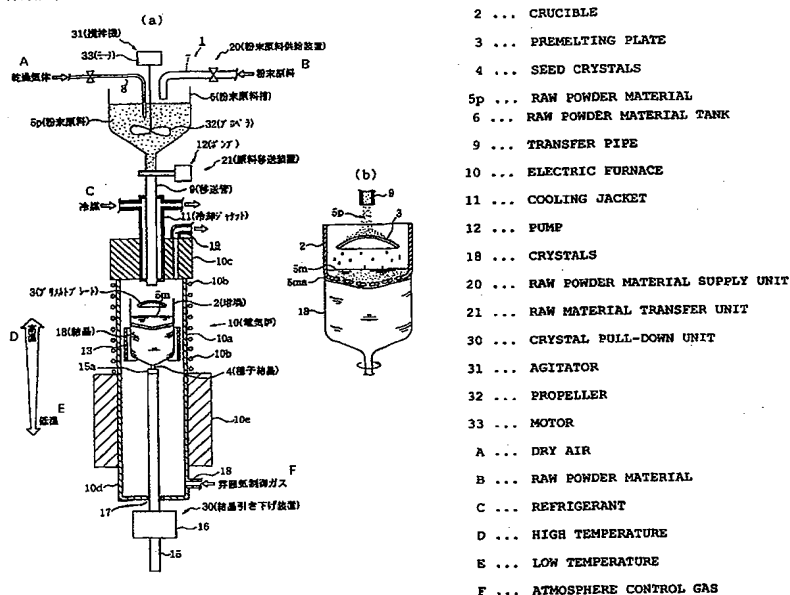


(51) 国際特許分類6 C30B 15/08, 29/30		A1	(11) 国際公開番号 WO99/63132
			(43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02848		(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 永井邦彦(NAGAI, Kunihiko)[JP/JP] 田中啓之(TANAKA, Hiroyuki)[JP/JP] 坂本英樹(SAKAMOTO, Hideki)[JP/JP] 〒253-0192 神奈川県高座郡寒川町小谷二丁目1番1号 東洋通信機株式会社内 Kanagawa, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年5月28日(28.05.99)		(74) 代理人 弁理士 鈴木 均(SUZUKI, Hitoshi) 〒164-0001 東京都中野区中野2-28-1 中野JMビル5階 Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平10/166089 1998年5月29日(29.05.98) JP		(81) 指定国 CN, DE, JP, KR, RU, US	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋通信機株式会社 (TOYO COMMUNICATION EQUIPMENT CO., LTD.)[JP/JP] 〒253-0192 神奈川県高座郡寒川町小谷二丁目1番1号 Kanagawa, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書 補正書・説明書	
(71) 出願人 ; および (72) 発明者 小平紘平(KODAIRA, Kohei)[JP/JP] 〒002-8073 北海道札幌市北区あいの里3条9丁目4番1号 Hokkaido, (JP)			

(54)Title: APPARATUS AND METHOD FOR MANUFACTURING MONOCRYSTALS, AND MONOCRYSTAL

(54)発明の名称 単結晶製造装置、単結晶製造方法および単結晶



(57) Abstract

An apparatus for manufacturing monocrystals, using a pull-down method, wherein a raw powder material (5p) is supplied onto a premelting plate (3) in an electric furnace (10) by a raw powder material supply unit (20) thereon and form a material melted-liquid (5m), which is introduced into a crucible (2) continuously by dropping, to grow crystals (18), dry air being introduced into the raw powder material (5p) in a tank (6) therefor to prevent the material (5p) from being moisturized, a pipe (9) for transferring the raw powder material (5p) being cooled to prevent the material (5p) from being melted to clog the transfer pipe (9) with a melted material, whereby monocrystals having a stable chemical composition, a large diameter and a large length can be manufactured at a low cost.

(57)要約

引き下げ法を用いた単結晶製造装置において、粉末原料供給装置 20 により電気炉 10 内のプリメルトプレート 3 上に粉末原料 5 p を供給し、プリメルトプレート 3 上で粉末原料 5 p を融解させて原料融液 5 m を生成し、この原料融液 5 m を坩堝 2 内に滴下させて導入することにより、坩堝 2 内に原料融液 5 m を連続的に供給して結晶 18 を育成する。粉末原料槽 6 内の粉末原料 5 p 中に乾燥空気を導入して原料粉末 5 p の湿気を防ぐ。粉末原料 5 m を移送する移送管 9 を冷却することにより粉末原料 5 p の融解により移送管 9 が詰まるのを防ぐ。これにより、化学組成が安定であり、大口径且つ長尺の単結晶を安価に製造することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア		共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明 細 書

単結晶製造装置、単結晶製造方法および単結晶体

技術分野

本発明は単結晶製造技術に属し、特に引き下げ法により単結晶を製造
5 する製造装置、製造方法および単結晶体に関するものである。

背景技術

近年、タンタル酸リチウム LiTaO_3 (以下、LTと記す。)、ニオブ酸リチウム LiNbO_3 (以下、LNと記す。)、四硼酸リチウム $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (以下、LBOと記す。)、ランガサイト $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (以下、LGSと記す。)等の酸化物の単結晶を用いて各種の表面波デバイスが生産されている。これらの単結晶は、水晶基板に比べて大きな電気機械結合係数を有する圧電結晶であって、LBO、LGSにあっては零温度係数の切断角度が存在することから、表面波デバイスにこれらの単結晶
15 基板を用いることにより、携帯電話機器等の端末が小型化、高機能化等されるようになった。また、LT、LNの結晶は、化学量論組成においてLiとTaが1:1、LiとNbが1:1の割合となる。このような組成の結晶は格子に欠陥やずれがなく理想的な結晶構造となり、結晶中の屈折率が一定であり乱反射も生じないため、光学用の材料としても適
20 している。

上記単結晶の育成法には大きく分けて次の3つの方法がある。すなわち、チョクラルスキー法(CZ法)、バーチカルブリッジマン法(VB法)、および引き下げ法である。

チョクラルスキー法(CZ法、回転引上げ法)は図6に示すように、
25 結晶化しようとする原料を白金坩堝41に入れ、電気炉42内にて原料を融点以上に昇温し融解させ、その融液43に棒状の種子結晶44の下

端部を浸けてゆっくり回転させながら引き上げることにより、種子結晶 4 4 の下端部から結晶 4 5 を成長させる方法である。

5 バーチカルブリッジマン法は、図 7 に示すように、結晶化しようとする原料を白金坩堝 5 1 に入れ、電気炉 5 2 内にて原料を融点以上に昇温し融解させた後、白金坩堝 5 1 の一端に板状の種子結晶 5 3 を入れ、電気炉 5 2 内に温度勾配を形成した状態で、白金坩堝 5 1 を種子結晶 5 3 側を先端にして高温側から低温側に徐々に移動させることにより、種子結晶 5 3 側より順次結晶を成長させる方法である。

引き下げ法は、本願に係る発明者の一人が文献 (Journal of the
10 Ceramic Society of Japan105[7] 1997) に発表した単結晶成長法であり、図 8 に示すように、底に細孔 6 1 0 a を設けた白金坩堝 6 1 の中に多結晶原料を入れ、この白金坩堝 6 1 を上側を原料の融点以上、下側を原料の融点以下に保った電気炉 6 2 内の最も温度勾配が急峻な位置に配置して原料を融解させ、白金坩堝 6 1 の細孔 6 1 a から重力によって流
15 出した原料融液に棒状の種子結晶 6 3 の上端を接触させた状態で、種子結晶 6 3 を回転させながら引き下げることによって結晶させる方法である。この引き下げ法は、白金坩堝 6 1 の底の細孔 6 1 a から漏れ出た原料融液の白金坩堝 6 1 に対する濡れ性および表面張力を利用して、白金坩堝 6 1 と種子結晶 6 3 との間に原料融液を保持しつつ結晶育成を行う。

20 一般的には、L N、L T、L G S 等の単結晶は回転引上げ法 (C Z 法) で育成されており、L B O についてはバーチカルブリッジマン法 (V B 法) による育成が主流であるが、C Z 法によっても育成が可能である。

しかしながら、C Z 法に代表される従来の単結晶育成法には次のような問題点があった。

25 原材料の融点の関係で、L N の育成には白金製の坩堝が、L T L G S の育成にはイリジウム製の坩堝が一般的に必要となる。また結晶寸法の

関係では、たとえば、直径 3 インチの結晶を育成するには約 4 k g の坩堝が、4 インチの結晶を育成するには約 5 k g の坩堝がそれぞれ必要となり、育成温度を一定に保持するためにアフターヒータを使用すれば更に 1 ~ 2 k g の白金またはイリジウム等の貴金属が必要となる。このように高価な貴金属を多量に使用するため、コスト的にも大きな負担となっている。

また、坩堝から引き上げて育成する単結晶に加え、かなりの余剰量を坩堝内に溶解し、それら全量を融点以上に維持する必要がある所謂バッチ方式であるため、引き上げ結晶の大口径化、長尺化には限度があり、さらに大型化に応じてヒータなどによる電力消費が大幅に増大する。

また、L N、L T 等の結晶は広い固溶領域を有し、化学組成と調和溶解 (congruent melt) 組成が異なるため、育成の初期と終期で組成変動を起こしやすい。たとえば、縦軸を温度とし、横軸を酸化リチウム (Li_2O) のモル比 (%) とすると、L T の状態図 (相図) は図 9 に示すようになる。この組成が変動した単結晶を用いて SAW デバイスを製作した場合、伝搬速度や圧電定数にバラツキが生じ、製品の歩留まり低下をきたすことになる。

また、C Z 法においては坩堝へ原料を投入する前処理として、五酸化タンタル Ta_2O_5 と炭酸リチウム Li_2CO_3 との原料混合、焼結、粉碎、プレスなど、反応処理や高温による処理を行うため、蒸気圧の高い酸化リチウム Li_2O 等の蒸発により、原料調製段階で組成変動が生じ、さらに、結晶育成過程における特定物質の蒸発による結晶の組成変動も生じる。

また、C Z 法においては種子付けを行った後、シヨルダ部の形成を経て、直胴部の育成を行うという手順で単結晶ロッドの育成が行われるが、直胴部の育成に長時間を要し、しかも径寸法ばらつきの小さい直胴部を

得るためには高価なA D C (Automatic Diameter Control) 装置を必要とするため製造コストが高くなる。

また、L N、L T等の結晶は、図9からもわかるように、液相から固相に変化する最も高い温度点T1で調和溶融組成にて結晶化することになる。C Z法で結晶を育成する場合、L iとN bにした融液を坩堝に入れて種子結晶を引き上げる際、育成の初期は結晶化しやすいコングルーエント (congruent) な組成で結晶 (L iよりN bの組成が多い結晶) の育成が進む。ところが、坩堝内には予めL iとN bとを1 : 1にて混合してあるから、結晶育成が進むに従って融液中のN bがL iに比べて少なくなる。すると、徐々に結晶化する際に、コングルーエントな組成よりもL iの含有量が多い結晶が育成されることになる。つまり、一つの結晶中に組成の異なる部位が生成されることになる。

したがって、C Z法は、予め融液をコングルーエントな組成にしておき、コングルーエントな結晶を育成する際に用いるのが一般的であるが、その際融液が常に均一な組成になっているとは限らないため組成のばらつきが生じやすい。この点についてはブリッジマン法も同様であって、予め必要な材料をすべて坩堝内に入れておく必要がある以上ばらつきは避けられない。このため、C Z法やブリッジマン法でコングルーエントな組成以外の組成、すなわちインコングルーエントな組成 (化学量論組成をはじめとする) の結晶を育成することは困難であった。

ちなみに、L N、L Tにおいてコングルーエントな組成とは以下のとおりである。

$$L i / (L i + N b) \times 100 \div 48 \%$$

$$L i / (L i + T a) \times 100 \div 48 \%$$

したがって、これまではインコングルーエントな組成 (例えばL N、L TではL iの組成比48.5 ~ 50.0%) の結晶を得るためには、

他の手法を用いざるを得なかった。たとえば「二重坩堝法」なる単結晶育成法が知られているが、周知のように、育成できる結晶の直径が小さく、1インチ程度が限度といわれている。LN、LTをSAWデバイス等の圧電材料や光学材料として使用する分野においては、生産性の面からさらに大きな単結晶が求められており、組成の安定した1インチ超の大きな結晶を安価に育成できる単結晶育成法の開発が要望されていた。

また、バーチカルブリッジマン法は、現在LBO単結晶を育成する標準的な方法となっているが、LBO単結晶を一回育成する度毎に白金坩堝を新たに用意しなければならず、製造コストが高くなるという問題がある。

本発明は、上記の事情に鑑み創案されたものであって、その解決すべき課題は、化学組成が安定であり、大口径且つ長尺の単結晶を安価に製造することができる単結晶製造装置および単結晶製造方法を提供すること、ならびに1インチ超の直径を有する組成の安定したLN単結晶体、LT単結晶体などを提供することにある。

発明の開示

請求項1に記載の発明に係る単結晶製造装置は、電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造装置において、前記坩堝内に上方から粉末原料（粉末状態の原料）を供給する粉末原料供給手段と、この粉末原料供給手段より投入された粉末原料を受け、融解させてから前記坩堝の液溜部に導くプリメルトプレートとを備えたことを特徴としている。

上記のように構成された単結晶製造装置によれば、粉末原料供給手段

によりプリメルトプレート上に粉末原料を供給し、プリメルトプレート上で粉末原料を融解させて原料融液を生成し、この原料融液を坩堝の液溜部に導入することにより、坩堝内に原料融液を連続的に供給して、坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うことができるので、大口径且つ長尺の単結晶が容易に得られる。また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスが連続的に行われるため、組成の安定した単結晶が得られる。また、白金坩堝等の高価な構成要素は初期投資するだけで半永久的に使用できるので製造コストを安価にできる。

5 また、請求項 2 記載の発明に係る単結晶製造装置は、請求項 1 における粉末原料供給手段が、粉末原料を収容する粉末原料槽と、この粉末原料槽内の粉末原料中へ乾燥気体を導入する乾燥気体導入手段と、この粉末原料槽から前記プリメルトプレート上に粉末原料を移送するための原料移送手段とを有するものであることを特徴としている。

15 上記のように構成された単結晶製造装置によれば、粉末原料中に乾燥空気を導入して原料粉末の湿気を除去することにより、湿気による原料粉末の凝集を防ぎ、プリメルトプレート上に成分比一定の粉末原料を安定に供給できる。

20 また、請求項 3 記載の発明に係る単結晶製造装置は、請求項 2 におけるプリメルトプレートが、坩堝と共に電気炉内に配置されており、原料移送手段は、プリメルトプレート上に粉末原料を移送すべくその一端側が粉末原料槽に他端側が電気炉内に挿入された移送管と、この移送管を外部から冷却する冷却手段とを備えたものであることを特徴としている。

25 上記のように構成された単結晶製造装置によれば、坩堝とプリメルトプレートとを一つの電気炉で加熱できるので装置構成を簡略化することができるとともに、電気炉外部から電気炉内のプリメルトプレート上に

粉末原料を移送する移送管を冷却することにより、移送管の途中で粉末原料が融解するのを防ぎ移送管の詰まりを防止できる。

- また、請求項 4 記載の発明に係る単結晶製造装置は、電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、
- 5 坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる引き下げ法を用いた単結晶製造装置において、粉末原料（粉末状態の原料）を融解させて原料融液を生成するための原料融解槽と、この原料融解槽に粉末原料を供給する粉末原料供給手段と、当該
- 10 原料融解槽内の原料融液を前記坩堝内に導入する原料融液導入手段とを備えたことを特徴としている。

- 上記のように構成された単結晶製造装置によれば、粉末原料供給手段により原料融解槽に粉末原料を供給し、原料融解槽内で粉末原料を融解させて原料融液を生成し、この原料融液を原料融液導入手段により坩堝
- 15 内に導入することにより、坩堝内に原料融液を供給しつつ結晶育成中を行うことができるので、結晶育成の始めから終わりまで坩堝内の融液量をほぼ一定に保ち、坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うことができる。

- また、請求項 5 記載の発明に係る単結晶製造装置は、請求項 4 における粉末原料供給手段が、粉末原料を収容する粉末原料槽と、この粉末原料槽内の粉末原料中へ乾燥気体を導入する乾燥気体導入手段と、この粉末原料槽から原料融解槽へ粉末原料を移送するための原料移送手段とを有するものであることを特徴としている。
- 20

- 上記のように構成された単結晶製造装置によれば、粉末原料中に乾燥
- 25 空気を導入して原料粉末の湿気を除去することにより、湿気による原料粉末の凝集を防ぎ、原料融解槽へ成分比一定の粉末原料を安定に供給で

きる。

また、請求項 6 記載の発明に係る単結晶製造装置は、請求項 5 における原料融解槽が、坩堝と共に電気炉内に配置されており、原料移送手段は、原料融解槽へ粉末原料を移送すべくその一端側が粉末原料槽に他端
5 側が電気炉内に挿入された移送管と、この移送管を外部から冷却する冷却手段とを備えたものであることを特徴としている。

上記のように構成された単結晶製造装置によれば、坩堝と原料融解槽とを一つの電気炉で加熱できるので装置構成を簡略化することができるとともに、電気炉外部から電気炉内の原料融解槽に粉末原料を移送する
10 移送管を冷却することにより、移送管の途中で粉末原料が融解するのを防ぎ移送管の詰まりを防止できる。

また、請求項 7 記載の発明に係る単結晶製造装置は、請求項 6 記載の原料融解槽が、坩堝よりも高い位置に配置されており、原料融液導入手段は、原料融解槽の底部に形成された孔から漏れ出て流下する原料融液
15 をその表面を伝わらせて坩堝内へ案内する案内部材を備えたものであることを特徴としている。

上記のように構成された単結晶製造装置によれば、原料融解槽の底部から漏れ出た原料融液を案内部材の表面を伝わらせて自重により降下させて坩堝内へ供給しつつ、この原料融液中に残存する水分や不純物を坩
20 堝に入る前に電気炉の熱で蒸発させて除去することができる。

また、請求項 8 記載の発明に係る単結晶製造方法は、電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって
25 結晶を成長させる単結晶製造方法において、前記電気炉内の前記坩堝の内部または上方にプリメルトプレートを設け、前記電気炉外部の粉末原

料槽から移送管を通して当該プリメルトプレート上に粉末原料を適量ずつ供給し、当該プリメルトプレート上で粉末原料を融解させてから前記坩堝の液溜部に導入することにより、前記坩堝内に原料融液を連続的に供給して、前記坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたことを特徴としている。

上記の方法によれば、大口径且つ長尺の単結晶が容易に得られる。また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスを連続的に行うため、組成の安定した単結晶が得られる。

また、請求項 9 記載の発明に係る単結晶製造方法は、電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造方法において、前記電気炉内の前記坩堝の上方に原料融解槽を設け、前記電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通して当該原料融解槽内に粉末原料を適量ずつ供給し、当該原料融解槽内で粉末原料を融解させてから前記坩堝の液溜部に導入することにより、前記坩堝内に原料融液を連続的に供給して、前記坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたことを特徴としている。

上記の方法によれば、大口径且つ長尺の単結晶が容易に得られる。また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスを連続的に行うため、組成の安定した単結晶が得られる。

また、請求項 10 記載の発明に係る単結晶製造方法は、請求項 8 または請求項 9 記載の方法において使用する粉末原料が、リチウム (Li) 粉末とニオブ (Nb) 粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が 48.5

～50.0%であることを特徴としている。

上記の方法によれば、リチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%、直径が1.2インチ以上である非調和溶融組成のニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 単結晶を製造することができる。

また、請求項11記載の発明に係る単結晶製造方法は、請求項8または請求項9記載の方法において使用する粉末原料が、リチウム (Li) 粉末とタンタル (Ta) 粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴としている。

上記の方法によれば、リチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%、直径が1.2インチ以上である非調和溶融組成のタンタル酸リチウム (LiTaO_3) 単結晶を製造することができる。

また、請求項12記載の発明に係る単結晶体は、非調和溶融組成の単結晶体であり、その直径が1.2インチ以上であることを特徴としている。

また、請求項13記載の発明に係る単結晶体は、請求項12における非調和溶融組成の単結晶体がニオブ酸リチウム (LiNbO_3) であって、これに含まれるリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴としている。

また、請求項14記載の発明に係る単結晶体は、請求項12における非調和溶融組成の単結晶体がタンタル酸リチウム (LiTaO_3) であって、これに含まれるリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴としている。

また、請求項15記載の発明に係る単結晶体は、請求項12、請求項

1 3、請求項 1 4 のいずれかに記載の特徴と具備し、かつそのキュリー点 (Curie point) のばらつきが $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴としている。

5 1 3、請求項 1 4 のいずれかに記載の特徴を具備し、かつ 1.2 インチ以上の直径を有するウエハであることを特徴としている。

図面の簡単な説明

10 図 1 (a) は本発明に係る単結晶製造装置の実施の形態の一例を示す概略全体構成図、図 1 (b) は図 1 (a) に示す単結晶製造装置の部分拡大断面図である。

図 2 は本発明に係る単結晶製造装置の別の実施の形態を示す要部断面図である。

15 図 3 は本発明に係る単結晶製造装置の別の実施の形態を示す要部断面図である。

図 4 は本発明に係る単結晶製造装置の別の実施の形態を示す要部断面図である。

20 図 5 (a) は本発明に係る単結晶製造装置の別の実施の形態を示す概略全体構成図、図 5 (b)、図 5 (c) は図 5 (a) に示す単結晶製造装置の部分拡大断面図である

図 6 は従来の単結晶製造装置の一例を示す説明図である。

図 7 は従来の単結晶製造装置の一例を示す説明図である。

図 8 は従来の単結晶製造装置の一例を示す説明図である。

図 9 はタンタル酸リチウムの状態図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に示す実施の形態により本発明をより詳細に説明する。

[第1の実施の形態]

図1(a)は本発明に係る単結晶製造装置の実施の形態の一例を示す概略全体構成図である。この例では、LT、ルチル結晶(TiO_2)や各種光学活性結晶など比較的高融点($1300^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$)の物質の単結晶を製造する場合について説明する。

図1(a)において10は電気炉、20は粉末原料供給装置、30は結晶引き下げ装置である。

電気炉10は円筒形状の石英管10aの周囲に高周波誘導加熱コイル10bを配置してなり、電気炉10内上部には白金製の坩堝2が、下部にはアフターヒータ13が設けられている。また、坩堝2内の上部開口部近傍には傘形状(あるいはドーム状)のプリメルトプレート3が設けられている。プリメルトプレート3は白金やイリジウム等の耐熱性および耐食性に優れた金属で形成されており、図示しない支持部材を介して周縁部数カ所が坩堝2に連結されて定位置に保持されている。これら坩堝2、プリメルトプレート3およびアフターヒータ13は何れも金属で形成されているため、高周波誘導加熱コイル10bの発生する電磁波により加熱される。

高周波誘導加熱コイル10bは上下方向に複数のコイル要素に分割されており、上側のコイル要素は坩堝2およびプリメルトプレート3を TiO_2 の融点以上の温度(例えば、 1900°C)に加熱している。下側のコイル要素は、アフターヒータ13を TiO_2 の融点未満の温度(例えば、 1800°C)に加熱している。アフターヒータ13は、坩堝2の下面より育成された単結晶を周囲から輻射熱により非接触で加熱することにより、結晶温度の急激な低下による結晶欠陥の発生を防止するとともに、結晶の歪みを除去するアニール効果を有する。

電気炉 10 を構成する石英管 10 a の上側開口部は断熱材で形成された蓋体 10 c で閉塞されている。また、石英管 10 a の下端には、有底円筒状の石英容器 10 d が接続されており、石英容器 10 d を囲繞する円筒状の断熱壁 10 e を介して電気炉 10 全体が図示しない支持体により直立姿勢に保持されている。

粉末原料供給装置 20 は、粉末原料 5 p を収容する粉末原料槽 6 と、図示しない粉末原料供給源から粉末原料槽 6 内に粉末原料 5 p を導入するための原料導入管 7 と、図示しない乾燥気体発生源から粉末原料槽 6 内の粉末原料 5 p 中に乾燥気体（乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、等）を導入するための乾燥気体導入管 8 と、粉末原料槽 6 から原料融解槽 3 へ粉末原料 5 p を移送するための原料移送装置 21 とを有している。また、粉末原料供給装置 20 には、攪拌機 31 が備わっており、粉末原料槽 6 内に配置した攪拌用プロペラ 32 をモータ 33 で回転させることにより、粉末原料槽 6 内の粉末原料 5 p を強制的に攪拌するようになっている。

原料移送装置 21 は、プリメルトプレート 3 へ粉末原料 5 p を移送すべくその上端側が粉末原料槽 6 の底部 6 a に下端側が電気炉 10 内に挿入された移送管 9 と、この移送管 9 を冷却するための冷却ジャケット 11 と、粉末原料 5 p を強制移送すべく移送管 9 の途中に設けられた粉末供給ポンプ 12 とを有する。移送管 9 および冷却ジャケット 11 は、電気炉 10 の蓋体 10 c の中央部に形成された貫通孔内に挿入されている。冷却ジャケット 11 は、移送管 9 の外周を取り囲むようにして設けられており、その内部を通過する冷媒により移送管 9 を外部から冷却することにより、移送管 9 内を電気炉 10 からの熱に抗して結晶原料の融点温度未満に保っている。

結晶引き下げ装置 30 は、種子結晶 4 を保持するための保持部 15 a

をその上端部に有する円柱状の回転ロッド 15 と、この回転ロッド 15 を鉛直姿勢に保持して軸回転させつつ上下に移動させる回転引き下げ装置 16 とからなる。回転ロッド 15 は、石英容器 10 d の底部を貫通して設けられており、回転ロッド 15 と石英容器 10 d との摺接部はシール部材 17 により気密にシールされている。

石英容器 10 d の下端近傍側壁には、石英管 10 a、蓋体 10 c、および石英容器 10 d により形成される処理室内に結晶成長雰囲気を制御するためのガス（例えば、 N_2 とその 2～3 重量部の O_2 との混合ガス、または Ar ガス）を導入する制御ガス導入口 18 が設けられている。処理室内に導入された雰囲気制御ガスは蓋体 10 c に形成された排気口 19 より排気され図示しない回収装置により回収されるようになっている。

図 1 (b) に上記坩堝 2 とプリメルトプレート 3 の構造を示す。図示するように、原料移送装置 21 の移送管 9 を通して電気炉 10 内に導入された粉末原料 5 p は、プリメルトプレート 3 上に落下する。プリメルトプレート 3 は電気炉 10 の誘導加熱コイル 10 b の発生する電磁波によって結晶原料の融点温度以上に加熱されているので、プリメルトプレート 3 上で粉末原料は融解し、原料融液となって坩堝 2 の液溜部に滴下する。坩堝 2 の底部は漏斗状（逆円錐形状）に形成されるとともに、底部中央およびその周辺部には同一口径（例えば、0.5 mm）複数の細孔 2 a、2 a、・・・が設けられており、複数の細孔 2 a、2 a、・・・から原料融液 5 m を流出させることにより、坩堝 2 の下面全体を有効に利用して育成中の結晶 18 の上面との間に原料融液 5 m a を保持しつつ結晶育成を行える構造になっている。

したがって、プリメルトプレート 3 上に供給する原料粉末 5 p の量を制御して、プリメルトプレート 3 上から坩堝 2 の液溜部に滴下する原料融液 5 m の流量を一定に保ちつつ原料融液 5 m を連続供給することによ

り、坩堝 2 の底の細孔 2 a、2 a、・ ・からの原料融液 5 m の流出量をほぼ一定に保ちつつ連続して結晶育成を行うことができる。

また、坩堝 2 と結晶 1 8 の上面（結晶界面）との間に存在する原料融液 5 m a の厚さは、主としてプリメルトプレート 3 からの原料融液 5 m の供給量、原料融液 5 m の粘性、坩堝 2 の温度、結晶成長速度、結晶 1 8 の温度等を考慮して、炉内温度、回転ロッド 1 5 の回転および下降速度を制御することにより最適な厚さに決定される。すなわち、原料融液 5 m a の自然対流、すなわち坩堝 2 と結晶 1 8 との温度差による対流を考慮した上で、回転ロッド 1 5 の回転による遠心力に起因する強制対流を発生させることによって、坩堝 2 と結晶 1 8 の上面との間に常に最適量の原料融液 5 m a を保持することができる。

以上のように構成された単結晶製造装置 1 によれば以下のようにして単結晶を製造することができる。

まず、電気炉 1 0 の上側のコイル要素による加熱温度を結晶材料の融点温度以上の所定温度、下側のコイル要素による加熱温度を結晶材料の融点温度未満の所定温度にそれぞれ設定して炉内の加熱を開始し、炉内が設定温度になったらその状態を維持する。冷却ジャケット 1 1 には冷媒を常時流し、粉末原料槽 6 内の粉末原料 5 p 中には乾燥気体導入管 8 を通して乾燥気体を常時導入しておく。

その後、粉末供給ポンプ 1 2 を作動させ、粉末原料槽 6 から移送管 9 を通してプリメルトプレート 3 の上面中央部に粉末原料 5 p を所定量ずつ供給する。このとき粉末原料 5 p は乾燥気体導入管 8 より導入される乾燥気体および攪拌機 3 1 のプロペラ 3 2 により粉末原料槽 6 内で攪拌されつつ移送管 9 を通して供給される。

プリメルトプレート 3 上に供給された粉末原料 5 p は融点温度以上に加熱されて融解し原料融液 5 m となる。そして、原料融液 5 m はプリメ

ルトプレート 3 の上面を伝って流下した後、プリメルトプレート 3 の周縁部から滴下する。これにより、坩堝 2 の底部に原料融液 5 m が導入されていく。

坩堝 2 内に原料融液 5 m が溜まると、坩堝 2 の底部の複数の細孔 2 a、
5 2 a、・・・から原料融液 5 m が漏出し始める。この状況は電気炉 10 の石英管 10 a を通して観察することができるので、原料融液 5 m の漏れ出しが確認されたら、回転引き下げ装置 16 により回転ロッド 15 を上昇させ、回転ロッド 15 に保持されている種子結晶 4 の先端（上端）を坩堝 2 の下面を濡らしている原料融液 5 m に接触させる。

10 その後、種子結晶 4 の先端を原料融液 5 m に接触させた状態を維持しつつ、回転引き下げ装置 16 により回転ロッド 15 を一定の向きに回転させながら下降させることにより、種子結晶 4 の先端から結晶 18 を成長させていく。

その際、プリメルトプレート 3 上への粉末原料 5 p の供給量を制御して坩堝 2 の液溜部への原料融液 5 m の供給量を制御しつつ、回転ロッド
15 15 の下降速度を制御することにより、まず単結晶ロッドのショルダ部を成長させる。そして、ショルダ部が所望の径になったら、以後はその径を保つべく回転ロッド 15 の下降速度を制御しつつ、利用価値の高い直胴部を時間をかけて育成していき、直胴部が最適寸法に育ったら、粉末供給ポンプ 12 を停止させる。
20

上記結晶育成の際、直胴部の育成開始時から終了時まで坩堝 2 内の原料融液 5 m の量をほぼ一定に保って、坩堝 2 の底の細孔 2 a、2 a、・・・からの原料融液 5 m の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行う。

このように坩堝 2 の底の細孔 2 a、2 a、・・・からの原料融液 5 m の
25 流出量をほぼ一定に保つことにより、育成中の結晶 18 の上面に単位時間あたりに供給される原料融液 5 m の量が結晶育成中ほぼ一定に保たれ

る。

したがって、本実施の形態の単結晶製造装置 1 によれば以下のような優れた利点を有する。

すなわち、育成中の結晶 18 の上面に単位時間あたりに供給される原料融液 5 m の量を結晶育成中ほぼ一定に保つことができるので、粉末原料槽 6 からプリメルトプレート 3 へ粉末原料 5 p を連続的に供給しつつ結晶を育成することにより、利用価値の高い直胴部を大口径且つ長尺に形成することができる。

また、原料融液の粘性や坩堝 2 に対する濡れ性などを坩堝 2 の底部の複数の細孔 2 a、2 a、・・・の数、位置、大きさ、坩堝 2 の底形状等を適切に設定することで育成結晶の直径をさらに大きくすることが可能である。

また、粉末原料槽 6 に入れる粉末原料 5 p として、 TiO_2 の粉末だけでなく、その他の粉末も自由に選択できるので、非晶質焼結体を原料として使用するバーチカルブリッジマン法と比較して原料コストを安くできる。また、チョクラルスキー法と同様に棒状種子を使用することも製造コストを削減する上で有利である。

また、粉末原料 5 p から結晶を育成させるまでのプロセスが連続的に行われるため、組成の安定した単結晶が得られる。そのため LN、LT、LGS 等の所望の化学組成の結晶を育成することが可能となる。

また、融解時に組成変動を起こしやすい原料を使用する際には、予め融解時の組成変動を見越して原料粉末 5 p の成分比率を調整しておくことにより、組成変動のない均一な結晶を育成することができる。

また、白金製の坩堝 2 等の高価な構成要素は初期投資するだけで半永久的に使用できるので製造コストを安価にできる。

また、粉末原料槽 6 内の粉末原料 5 p 中に乾燥空気を導入して原料粉

末 5 p の湿気を除去するようにしたので、湿気による原料粉末 5 p の凝集を防ぎ、プリメルトプレート 3 上へ成分比一定の粉末原料 5 p を安定に供給できる。

5 また、電気炉 10 の外部から電気炉 10 内のプリメルトプレート 3 上に粉末原料 5 p を移送する移送管 9 を冷却するようにしたので、移送管 9 の中で粉末原料 5 p が融解するのを防いで移送管 9 の詰まりを防止してプリメルトプレート 3 上に粉末原料 5 p を安定に供給できる。

10 また、電気炉 10 内を Ar ガス等などで満たすことにより安定な雰囲気中で結晶成長処理を実施できるので、化学組成の安定な結晶を育成できる。

また、上記電気炉 10、粉末原料供給装置 20、原料移送装置 21、結晶引き下げ装置 30 等をコンピュータ制御することにより良質な単結晶を自動育成することも可能である。

15 なお、上記実施の形態では、 TiO_2 など高融点物質の単結晶を製造するのに適した装置構成の例を示したが、原材料の融点温度が低い場合は高周波加熱方式の電気炉の代わりに抵抗加熱式の電気炉を用いても単結晶の育成製造が可能である。

20 また、上記においてはプリメルトプレート 3 の構造例として、傘形状すなわち上側に凸構造とした場合を示したが、これに限るものではなく、たとえば図 2 に示すように、皿状すなわち下側に凸構造としてもよい。この場合、原料移送装置 21 の移送管 9 を通してプリメルトプレート 3' 上に粉末原料 5 p が供給されるに従って、プリメルトプレート 3 が原料融液 5 m で満たされ、プリメルトプレート 3 から溢れ出た原料融液 5 m が坩堝 2 の液溜部に滴下される。

25 また、図 3 に示すように、皿状に形成したプリメルトプレート 3'' の底部に孔 3 a を形成し、この孔 3 a から漏れ出て流下する原料融液 5 m

を白金線 1 4 などの案内部材の表面を伝わらせて坩堝 2 内へ案内するように構成してもよい。このようにすれば、プリメルトプレート 3 内で生成された時点では原料融液 5 m 中に残存していた水分や不純物が白金線 1 4 を伝わる間に電気炉の熱で原料融液 5 m 中から蒸発除去されるので、気泡や不純物を含まない高品質の結晶を育成することができる。

図 1 ～図 3 に示したプリメルトプレートの構造は一例に過ぎず、その他の多種多様な構造のものを使用することができる。要するに、プリメルトプレートの材料金属に対する材料融液の濡れ性や、材料融液の粘性等を考慮して最適な構造のものを適宜選択して使用すればよい。

また、図 4 に示すように、粉末原料移送管 9 の上端部を二股に分岐した構造とし、それぞれの分岐管に粉末原料槽 6 A、6 B を接続して、原料導入管 7 A、7 B、乾燥気体導入管 8 A、8 B、粉末供給ポンプ 1 2 A、1 2 B、攪拌機 3 1 A、3 1 B などを配設し、2 種類の粉末原料 A、B を粉末原料移送管 9 内で混合しつつ電気炉 1 0 内のプリメルトプレート 3 上に供給するようにしてもよい。このようにすれば、例えば、主原料である粉末原料 A に添加剤である粉末原料 B を断続的または連続的に添加しつつプリメルトプレート 3 上に原料供給できるので、成分比率を調整しながら任意の組成の単結晶を育成することが可能となる。

また、L N、L B 等の多元系単結晶は原料融解時の蒸気圧が原料成分毎に異なるため、長時間原料融液を放置しておくと組成変動が生じ、育成結晶の組成変動を引き起こしたり、原料融液の粘性変化により均一な結晶育成が不可能となる場合が多いが、図 4 の構成を用いれば、原料融解時の組成変動に応じて主原料に対する添加剤の分量をその場で微調整できるので、組成変動のない均一な結晶を育成することができる。例えば、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) や $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) 等では原材料を溶融した際に組成の一部が揮発しやすく、調和溶融組成付近に

広い固溶域を有するため、従来のCZ法では一定の組成が得られにくいとされてきたが、本発明により均一な組成の結晶を得ることが可能となる。

逆に、図4の装置を用いることにより、一つの結晶内に組成勾配を有する、あるいは組成の異なる部位を積層した結晶を育成することも可能となる。

[第2の実施の形態]

図5(a)は本発明に係る単結晶製造装置の別の実施の形態を示す概略全体構成図である。この例では、LBO単結晶を製造する場合について説明する。

図5(a)において60は電気炉、70は粉末原料供給装置、80は結晶引き下げ装置である。

電気炉60は円筒形状の3つの電気炉要素60a、60b、60cを上下に積み重ねて連結した構造になっており、電気炉60内の下部には白金坩堝2が、上部には白金製の原料融解槽(以下、プリメルト坩堝という。)61が設けられている。また、プリメルト坩堝61と白金坩堝2との間には、プリメルト坩堝61で生成されたLBOの原料融液5mを白金坩堝2内に導入するための案内部材である白金棒62が設けられている。

電気炉60の最上部の電気炉要素60aはプリメルト坩堝61をLBOの融点以上の温度(例えば、995°C)に加熱している。中間部の電気炉要素60bは白金坩堝2をLBOの融点以上の温度(例えば、970°C)に加熱している。また、最下部の電気炉要素60cはLBOの融点よりも低い温度(例えば、690°C)に設定されている。これにより中間部から最下部にかけて緩やかな温度勾配が形成され、育成された結晶の歪みを除去するアニール効果を有する。また、電気炉60の

側壁には、白金坩堝 2 の下部近傍すなわち結晶成長部を炉外から目視により観察できるように覗き窓 6 3 が設けられている。この覗き窓 6 3 は耐熱ガラスにて気密に閉塞されている。

粉末原料供給装置 7 0 は、L B O の粉末原料 5 p を収容する粉末原料槽 7 6 と、図示しない粉末原料供給源から粉末原料槽 6 内に粉末原料 5 p を導入するための原料導入管 7 7 と、図示しない乾燥気体発生源から粉末原料槽 7 6 内の粉末原料 5 p 中に乾燥気体（乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、等）を導入するための乾燥気体導入管 7 8 と、粉末原料槽 7 6 から原料融解槽 6 1 へ粉末原料 5 p を移送するための原料移送装置 7 1 とを有している。

原料移送装置 7 1 は、原料融解槽 6 1 へ粉末原料 5 p を移送すべくその上端側が粉末原料槽 7 6 の底部 7 6 a に接続され、下端側が電気炉 6 0 内に挿入された移送管 7 9 と、この移送管 7 9 を冷却するための冷却ジャケット 8 1 と、粉末原料 5 p を強制移送すべく移送管 7 9 の途中に設けられた粉末供給ポンプ 8 2 とを有する。移送管 7 9 および冷却ジャケット 8 1 は、電気炉 6 0 の上蓋 6 0 d の中央部に形成された貫通孔 6 3 内に挿入されており、移送管 7 9 の下端部は原料融解槽 6 1 内に達している。冷却ジャケット 8 1 は、移送管 7 9 の外周を取り囲むようにして設けられており、その内部を通過する冷媒により移送管 7 9 を外部から冷却することにより、移送管 7 9 内を電気炉 6 0 からの熱に抗して L B O の融点温度未満に保っている。

結晶引き下げ装置 8 0 は、種子結晶 1 4 を保持するための保持部 1 5 a をその上端部に有する円柱状の回転ロッド 1 5 と、この回転ロッド 1 5 を鉛直姿勢に保持して軸回転させつつ上下に移動させる回転引き下げ装置 1 6 とからなる。

図 5 (b) に上記プリメルト坩堝 6 1 および白金棒 6 2 の部分の構造

を、図 5 (c) に白金坩堝 2 の構造を示す。

図 5 (b) に示すように、プリメルト坩堝 6 1 の底部には中央に孔 6 1 a が開いており、この孔 6 1 a に白金棒 6 2 の上端部が挿入されている。孔 6 1 a の径は白金棒 6 2 の径よりも若干大きく設定されており、
5 孔 6 1 a から漏れ出た原料融液 5 m が白金棒 6 2 の表面を伝って流下することにより白金坩堝 2 内へ自然に案内される仕組みになっている。

図 5 (c) に示すように、白金坩堝 2 の底部は漏斗状（逆円錐形状）に形成されるとともに、底部中央およびその周辺部には同一口径（例えば、0.5 mm）複数の細孔 2 a、2 a、・・・が設けられており、複数
10 の細孔 2 a、2 a、・・・から原料融液 5 m を流出させることにより、白金坩堝 2 の下面全体を有効に利用して育成中の結晶 1 8 の上面との間に原料融液 5 m を保持しつつ結晶育成を行える構造になっている。

以上のように構成された単結晶製造装置 5 0 によれば以下のようにして LBO 単結晶を製造することができる。

15 まず、電気炉 6 0 の電気炉要素 6 0 a および 6 0 b の温度を LBO の融点温度以上、電気炉要素 6 0 c の温度を LBO の融点温度未満にそれぞれ設定して炉内の加熱を開始し、炉内が設定温度になったらその状態を維持する。冷却ジャケット 8 1 には冷媒を常時流し、粉末原料槽 7 6 内の粉末原料 5 p 中には乾燥気体導入管 7 8 を通して乾燥気体を常時導
20 入しておく。

その後、粉末供給ポンプ 1 2 を作動させ、粉末原料槽 7 6 から移送管 7 9 を通してプリメルト坩堝 6 1 内に粉末原料 5 p を所定量供給する。プリメルト坩堝 6 1 内に供給された粉末原料 5 p は電気炉 6 0 により加熱されて融解し、原料融液 5 m となってプリメルト坩堝 6 1 の底部の孔
25 6 1 a から漏れ出し始める。そして、この原料融液 5 m が白金棒 6 2 の表面を伝って流下することにより、白金坩堝 2 内に原料融液 5 m が導入

されていく。

白金坩堝 2 内に原料融液 5 m が溜まると、白金坩堝 2 の底部の複数の細孔 2 a、2 a、・・・から原料融液 5 m が漏出し始める。この状況は電気炉 6 0 の覗き窓 6 3 を通して観察することができるので、原料融液 5 m の漏れ出しが確認されたら、回転引き下げ装置 1 6 により回転ロッド 1 5 を上昇させ、回転ロッド 1 5 に保持されている種子結晶 1 4 の先端（上端）を白金坩堝 2 の下面を濡らしている原料融液 5 m に接触させる。

その後、種子結晶 1 4 の先端を原料融液 5 m に接触させた状態を維持しつつ、回転引き下げ装置 1 6 により回転ロッド 1 5 を一定の向きに所定の速度（例えば、3 0 r p m）で回転させながら一定の速度（例えば、0 . 7 5 m m / h）で下降させることにより、種子結晶 1 4 の先端から結晶 1 8 を成長させていく。

その際、プリメルト坩堝 6 1 内への粉末原料 5 p の供給量を制御して白金坩堝 2 内への原料融液 5 m の導入量を制御することにより、結晶育成の始めから終わりまで白金坩堝 2 内の原料融液 5 m の量をほぼ一定に保って、白金坩堝 2 の底の細孔 2 a、2 a、・・・からの原料融液 5 m の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶 1 8 の育成を行う。

このように白金坩堝 2 の底の細孔 2 a、2 a、・・・からの原料融液 5 m の流出量をほぼ一定に保つことにより、育成中の結晶 1 8 の上面に単位時間あたりに供給される原料融液 5 m の量が結晶育成中ほぼ一定に保たれる。

したがって、本実施の形態の単結晶製造装置 1 によれば以下のような優れた利点を有する。

すなわち、育成中の結晶 1 8 の上面に単位時間あたりに供給される原料融液 5 m の量を結晶育成中ほぼ一定に保つことができるので、粉末原料槽 6 からプリメルト坩堝 6 1 へ粉末原料 5 p を連続的に供給しつつ結

晶を育成することにより、直胴部を多く有する長寸のLBO単結晶を得ることができる。

また、粉末原料槽76に入れる粉末原料5pとして、LBOの粉末や、 Li_2O と B_2O_3 との混合粉末など自由に選択できるので、非晶質LBO焼結体を原料として使用するバーチカルブリッジマン法と比較して原料コストを安くできる。また、チョクラルスキー法と同様に棒状種子を使用できることも製造コストを削減する上で有利である。

また、LBO等の多元系単結晶は原料融解時の蒸気圧が原料成分毎に異なるため、原料融液の組成変動が生じ、育成結晶の組成変動を引き起こしたり、原料融液の粘性変化により均一な結晶育成が不可能となる場合が多いが、本実施の形態の単結晶製造装置50によれば、予め原料融解時の組成変動を見越して原料粉末5pの成分比率を調整しておくことにより、組成変動のない均一な結晶を育成することができる。

また、粉末原料槽76内の粉末原料5p中に乾燥空気を導入して原料粉末5pの湿気を除去するようにしたので、湿気による原料粉末5pの凝集を防ぎ、プリメルト坩堝61へ成分比一定の粉末原料5pを安定に供給できる。

また、電気炉60の外部から電気炉60内のプリメルト坩堝61に粉末原料5pを移送する移送管79を冷却するようにしたので、移送管79の中で粉末原料5pが融解するのを防いで移送管79の詰まりを防止してプリメルト坩堝61に粉末原料5pを安定に供給できる。

また、プリメルト坩堝61の底部に形成された孔61aから漏れ出て流下する原料融液5mを白金棒62の表面を伝わらせて白金坩堝2内へ案内するようにしたことにより、プリメルト坩堝61内で生成された原料融液5m中に残存していた水分や不純物を白金坩堝2に入る前に電気炉の熱で蒸発除去できるので、気泡や不純物を含まない高品質の結晶を

育成することができる。

また、電気炉 60 の側壁に覗き窓 63 を設けて結晶育成部をその場で観察できるようにしたので、種付け部やショルダ部の制御が容易である。

また、白金坩堝 2 の底部の複数の細孔 2a、2a、・・・の数、位置、
5 大きさ、白金坩堝 2 の底形状、テーパ角度 θ (図 5 (c) 参照) 等を適切に設定することで育成結晶の直径を大きくすることが可能である。

また、上記電気炉 60、粉末原料供給装置 70、原料移送装置 71、結晶引き下げ装置 80 等をコンピュータ制御することにより良質な LBO 単結晶を自動育成することも可能である。

10 なお、上記実施の形態では LBO の単結晶を製造する場合を例にとり説明したが、上記構成の単結晶製造装置 1 は、光アイソレータの材料に使用されるルチル、シンチレータの材料に使用される BGO、BSO、非線形光学材料の一種である CLBO、圧電・光学材料として知られる LN、LT、等の単結晶製造用としても応用できるものである。

15 [実施例]

[実施例 1]

第 1 および第 2 の実施の形態に示した方法により、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 単結晶を育成した。

粉末原料 5p には、リチウム (Li) 粉末とニオブ (Nb) 粉末とを
20 混合してなる粉末原料を使用した。粉末原料 5p 中のリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比は 48.5 ~ 50.0 % とした。

その結果、いずれの実施の形態の方法によっても、直径が 1.2 インチ以上、具体的には直胴部の直径が 2 インチ、長さが 100 mm の非調和熔融組成のニオブ酸リチウム単結晶を育成することができた。得られ
25 た結晶 18 中のリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比は 48.5 ~ 50.0 % であった。また、キュリー点を各所で測定したところ、

そのばらつきは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であることが確認され、結晶 18 の均一性が実証された。

[実施例 2]

第 1 および第 2 の実施の形態に示した方法により、タンタル酸リチウム (LiTaO₃) 単結晶を育成した。

粉末原料 5 p には、リチウム (Li) 粉末とタンタル (Ta) 粉末とを混合してなる粉末原料を使用した。粉末原料 5 p 中のリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比は 48.5 ~ 50.0 % とした。

その結果、いずれの実施の形態の方法によっても、直径が 1.2 インチ以上、具体的には直胴部の直径が 2 インチ、長さが 100 mm の非調和溶融組成のタンタル酸リチウム単結晶を育成することができた。得られた結晶 18 中のリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比は 48.5 ~ 50.0 % であった。また、キュリ一点を各所で測定したところ、そのばらつきは $\pm 2^{\circ}\text{C}$ であることが確認され、結晶 18 の均一性が実証された。

上記二つの実施例では試作した製造装置の構造上、直胴部の直径 2 インチ、長さ 100 mm が限界であったが、さらに大きな製造装置を用いることにより、直胴部の直径 2 インチ以上、長さ 100 mm 以上の結晶が得られることがこの実験により確認できた。

なお、本発明は LN、LT、LBO のみならず、他の単結晶の育成にも適用可能である。

たとえば、GaAs や InP などの化合物半導体にも本発明は適用可能であり、所望の組成を有する大径の結晶を育成する上で有効であろう。

また、調和溶融組成を持たない結晶いわゆる分解溶融型結晶にあっては、その性質から従来の CZ 法や VB 法では溶融した原材料の組成が所望の比率になっていても、結晶化の初期段階では目的とする組成とは別

のものが結晶化し、結晶の成長が進むにしたがってようやく所望の組成で結晶化されるという現象が起こるため、従来はフラックス法等、小径のものしか得られない育成速度の遅い非効率的な手法に頼らざるを得なかったが、本発明を用いれば $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO)、 KNbO_3 と
5 云った分解溶融型結晶であっても所望の組成を有する大径の結晶を効率的に育成することが可能となる。

以上説明したように、本発明は以下のような優れた効果を奏するものである。

請求項 1 記載の発明では、引き下げ法を用いた単結晶製造装置において、プリメルトプレート上に粉末原料を供給し、プリメルトプレート上で粉末原料を融解させて原料融液を生成し、この原料融液を坩堝の液溜部に導入するようにしたことにより、坩堝内に原料融液を連続供給しつつ結晶育成を行うことができるので、大口径且つ長尺の単結晶を容易に得られるようになり、また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスを連続的に行うことで組成の安定した単結晶が得られる。また、白金坩堝等の高価な構成要素は初期投資するだけで半永久的に使用できるので製造コストを安価にできる。
10
15

また、請求項 2 記載の発明では、粉末原料中に乾燥空気を導入して原料粉末の湿気を除去するようにしたことにより、湿気による原料粉末の凝集を防ぎ、プリメルトプレート上に成分比一定の粉末原料を安定に供給できるので、組成のより安定した高品質の単結晶を育成することができる。
20

また、請求項 3 記載の発明では、坩堝とプリメルトプレートを一つの電気炉で加熱できるので装置構成を簡略化することができる。また、電気炉外部から電気炉内のプリメルトプレート上に粉末原料を移送する移送管を冷却するように構成したので、移送管の中で粉末原料が融解して
25

詰まりが発生するの防いでプリメルトプレート上に粉末原料を安定に供給できる。

また、請求項 4 記載の発明では、引き下げ法を用いた単結晶製造装置において、粉末原料供給手段により原料融解槽に粉末原料を供給し、原料融解槽内で粉末原料を融解させて原料融液を生成し、この原料融液を原料融液導入手段により坩堝内に導入することにより、坩堝内に原料融液を連続的に供給しつつ結晶育成を行えるようにしたので、LBO など融液の粘性が大きい物質の単結晶を低コストで容易に且つ良質に製造できる。

10 また、請求項 5 記載の発明では、粉末原料中に乾燥空気を導入して原料粉末の湿気を除去するようにしたので、湿気による原料粉末の凝集を防ぎ、原料融解槽へ成分比一定の粉末原料を安定に供給できる。

また、請求項 6 記載の発明では、坩堝と原料融解槽とを一つの電気炉で加熱できるので装置構成を簡略化することができる。また、電気炉外部から電気炉内の原料融解槽に粉末原料を移送する移送管を冷却するように構成したので、移送管の中で粉末原料が融解して詰まりが発生するの防いで原料融解槽へ粉末原料を安定に供給できる。

また、請求項 7 記載の発明では、原料融解槽の底部に形成された孔から漏れ出て流下する原料融液を案内部材の表面を伝わらせて坩堝内へ案内するようにしたことにより、原料融解槽内で生成された原料融液中に残存していた水分や不純物を坩堝に入る前に電気炉の熱で蒸発除去できるので、気泡や不純物を含まない高品質の結晶を育成することができる。

また、請求項 8 記載の発明では、引き下げ法を用いた単結晶製造方法において、電気炉内の坩堝の内部または上方にプリメルトプレートを設け、電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通してプリメルトプレート上に粉末原料を適量ずつ供給し、プリメルトプレート上で粉末原料を融解

させてから坩堝の液溜部に導入することにより、坩堝内に原料融液を連続的に供給して、坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたので、大口径且つ長尺の単結晶が容易に得られる。また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスを

5 連続的に行うため、組成の安定した単結晶が得られる。

また、請求項 9 記載の発明では、引き下げ法を用いた単結晶製造方法において、電気炉内の坩堝の上方に原料融解槽を設け、電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通して原料融解槽内に粉末原料を適量ずつ供給し、原料融解槽内で粉末原料を融解させてから坩堝の液溜部に導入すること

10 により、坩堝内に原料融液を連続的に供給して、坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたので、大口径且つ長尺の単結晶が容易に得られる。また、粉末原料から結晶を育成させるまでのプロセスを連続的に行うため、組成の安定した単結晶が得られる。

15 また、請求項 10 記載の発明によれば、リチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が 48.5 ~ 50.0 %、直径が 1.2 インチ以上である非調和溶融組成のニオブ酸リチウム単結晶を製造することができる。

また、請求項 11 記載の発明によれば、リチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が 48.5 ~ 50.0 %、直径が 1.2 インチ以上である非調和溶融組成のタンタル酸リチウム単結晶を製造することができる。

20

また、請求項 12 ~ 請求項 16 記載の発明に係る単結晶体によれば、SAW デバイス等の圧電材料や光学材料などの特性および生産性を向上

25 できる。

請 求 の 範 囲

1. 電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造装置において、

5

前記坩堝内に上方から粉末原料を投入する粉末原料供給手段と、この粉末原料供給手段からの粉末原料を受け、融解させてから前記坩堝の液溜部に導くプリメルトプレートとを備えたことを特徴とする単結晶製造装置。

10

2. 前記粉末原料供給手段は、粉末原料を収容する粉末原料槽と、この粉末原料槽内の粉末原料中へ乾燥気体を導入する乾燥気体導入手段と、この粉末原料槽から前記プリメルトプレート上に粉末原料を移送するための原料移送手段とを有することを特徴とする請求項1記載の単結晶製造装置。

15

3. 前記プリメルトプレートは、前記坩堝と共に前記電気炉内に配置されており、前記原料移送手段は、前記プリメルトプレート上に粉末原料を移送すべくその一端側が前記粉末原料槽に連結され他端側が前記電気炉内に挿入された移送管と、この移送管を外部から冷却する冷却手段とを備えていることを特徴とする請求項2に記載の単結晶製造装置。

20

4. 電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造装置において、

25

粉末原料を融解させて原料融液を生成するための原料融解槽と、この原料融解槽に粉末原料を供給する粉末原料供給手段と、当該原料融解槽

内の原料融液を前記坩堝内に導入する原料融液導入手段とを備えたことを特徴とする単結晶製造装置。

5. 前記粉末原料供給手段は、粉末原料を収容する粉末原料槽と、この粉末原料槽内の粉末原料中へ乾燥気体を導入する乾燥気体導入手段と、

5 この粉末原料槽から前記原料融解槽へ粉末原料を移送するための原料移送手段とを有することを特徴とする請求項 4 に記載の単結晶製造装置。

6. 前記原料融解槽は、前記坩堝と共に前記電気炉内に配置されており、前記原料移送手段は、前記原料融解槽へ粉末原料を移送すべくその一端側が前記粉末原料槽に他端側が前記電気炉内に挿入された移送管と、こ

10 の移送管を外部から冷却する冷却手段とを備えていることを特徴とする請求項 5 に記載の単結晶製造装置。

7. 前記原料融解槽は、前記坩堝よりも高い位置に配置されており、前記原料融液導入手段は、前記原料融解槽の底部に形成された細孔から漏れ出て流下する原料融液をその表面を伝わらせて前記坩堝内へ案内する

15 案内部材を備えていることを特徴とする請求項 6 に記載の単結晶製造装置。

8. 電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引

20 き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造方法において、

前記電気炉内の前記坩堝の内部または上方にプリメルトプレートを設置、前記電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通して当該プリメルトプレート上に粉末原料を適量ずつ供給し、当該プリメルトプレート上で粉末原料を融解させてから前記坩堝の液溜部に導入することにより、前記

25 坩堝内に原料融液を連続的に供給して、前記坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたことを特

徴とする単結晶製造方法。

9. 電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造方法において、

前記電気炉内の前記坩堝の上方に原料融解槽を設け、前記電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通して当該原料融解槽内に粉末原料を適量ずつ供給し、当該原料融解槽内で粉末原料を融解させてから前記坩堝の液溜部に導入することにより、前記坩堝内に原料融液を連続的に供給して、前記坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたことを特徴とする単結晶製造方法。

10. 前記粉末原料は、リチウム (Li) 粉末とニオブ (Nb) 粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が 48.5 ~ 50.0 % であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 記載の単結晶製造方法。

11. 前記粉末原料は、リチウム (Li) 粉末とタンタル (Ta) 粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が 48.5 ~ 50.0 % であることを特徴とする請求項 8 または請求項 9 記載の単結晶製造方法。

20. 12. 非調和溶融組成の単結晶体であり、その直径が 1.2 インチ以上であることを特徴とする単結晶体。

13. 前記単結晶体がニオブ酸リチウム (LiNbO_3) であって、これに含まれるリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が 48.5 ~ 50.0 % であることを特徴とする請求項 12 記載の単結晶体。

25. 14. 前記単結晶体がタンタル酸リチウム (LiTaO_3) であって、これに含まれるリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が 4

8. 5 ~ 50.0 %であることを特徴とする請求項 12 記載の単結晶体。

15. キュリー点のばらつきが $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 12、請求項 13、請求項 14 のいずれかに記載の単結晶体。

16. 1.2 インチ以上の直径を有することを特徴とする請求項 12、
5 請求項 13、請求項 14 のいずれかに記載の単結晶体。

[1999年10月26日(26.10.99)国際事務局受理:出願当初の請求の範囲12,13,15及び16は補正された;新しい請求の範囲17が加えられた;他の請求の範囲は変更なし。(3頁)]

9. 電気炉内に原料を溶かすための坩堝を配置してこれを当該原料の融点以上の温度に保ち、坩堝の底部に形成された細孔から漏れ出た原料融液に種子結晶の上端部を接触させた状態で種子結晶を回転させながら引き下げることによって結晶を成長させる単結晶製造方法において、

前記電気炉内の前記坩堝の上方に原料融解槽を設け、前記電気炉外部の粉末原料槽から移送管を通して当該原料融解槽内に粉末原料を適量ずつ供給し、当該原料融解槽内で粉末原料を融解させてから前記坩堝の液溜部に導入することにより、前記坩堝内に原料融液を連続的に供給して、前記坩堝の底の細孔からの原料融液の流出量をほぼ一定に保ちつつ結晶育成を行うようにしたことを特徴とする単結晶製造方法。

10. 前記粉末原料は、リチウム(Li)粉末とニオブ(Nb)粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴とする請求項8または請求項9記載の単結晶製造方法。

11. 前記粉末原料は、リチウム(Li)粉末とタンタル(Ta)粉末とを混合してなる粉末原料であって、当該粉末原料中のリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴とする請求項8または請求項9記載の単結晶製造方法。

12. (補正後) 非調和溶融組成の単結晶体であり、その直径が2インチを越えることを特徴とする単結晶体。

13. (補正後) 非調和溶融組成のニオブ酸リチウム単結晶であり、その直径が1.2インチ以上であって、これに含まれるリチウムとニオブの和に対するリチウムの組成比が48.5～50.0%であることを特徴とする単結晶体。

14. 前記単結晶体がタンタル酸リチウム (LiTaO_3) であって、これに含まれるリチウムとタンタルの和に対するリチウムの組成比が4

8. 5 ~ 50. 0 %であることを特徴とする請求項12記載の単結晶体。

15. (補正後) キュリー点のばらつきが $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項12、請求項13、又は請求項14のいずれか一項に記載の単結晶体。

16. (補正後) 請求項13記載の単結晶体が、2インチ以上の直径を有することを特徴とする単結晶体。

17. (補正後) 請求項8、9、10又は11のいずれか一項に記載の単結晶製造方法により製造した非調和熔融組成の単結晶体であって、その直径が1.2インチ以上であることを特徴とする単結晶体。

条約19条に基づく説明書

請求項12に対して行った補正は、国際調査報告において引用された特開平5-310500号公報中に直径が2インチのタンタル酸リチウム単結晶についての記載があることに鑑み、本国際出願の明細書の記載(26頁18~19行目「直胴部の直径2インチ以上・・・の結晶が得られることがこの実験により確認できた。」)を根拠として行った補正である。即ち、直径が2インチを越える非調和溶融組成の単結晶体を構成要件とすることにより、上記公報記載の従来技術を回避したものである。

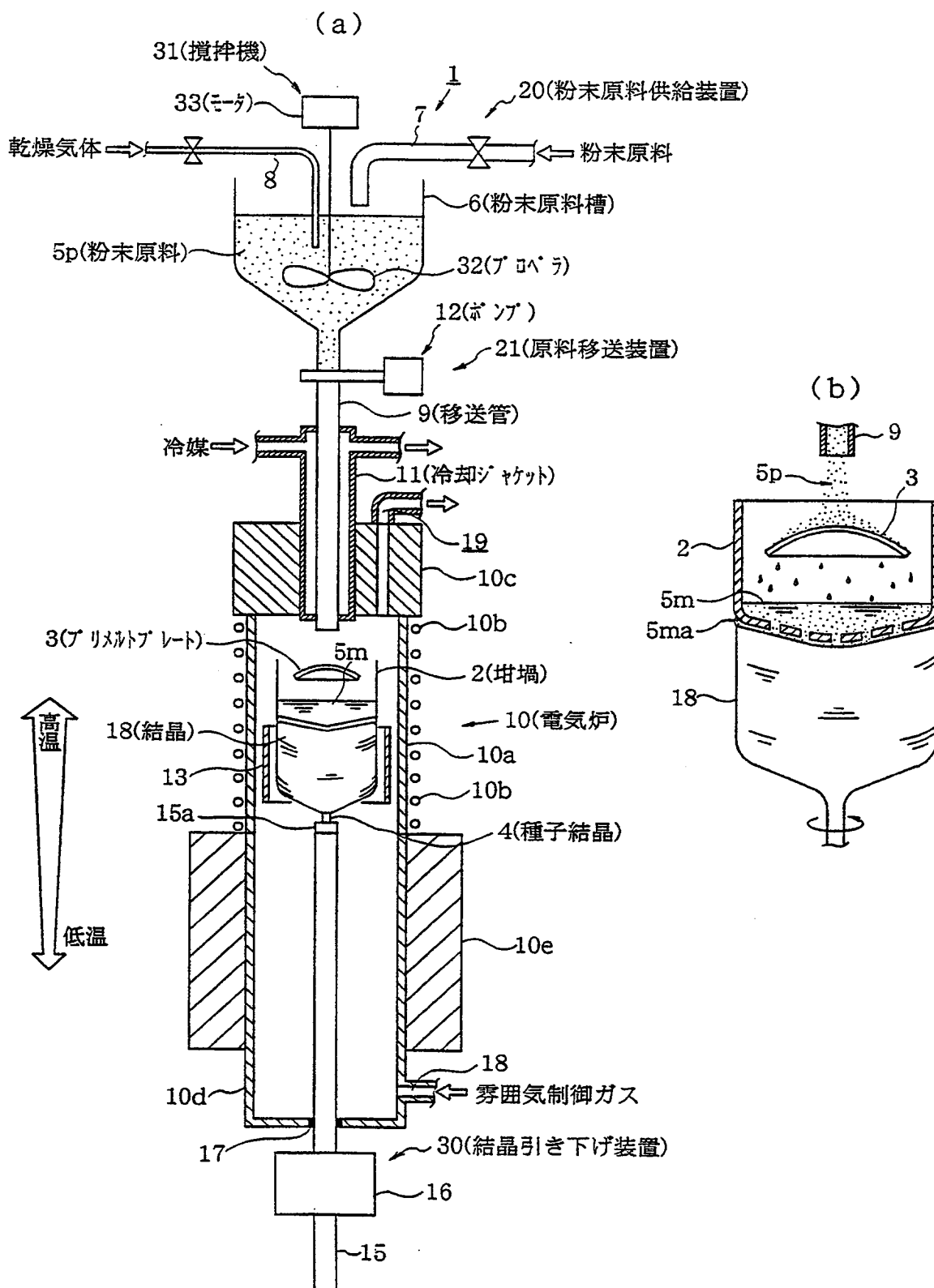
請求項13に対して行った補正は、ニオブ酸リチウム単結晶の範囲を、直径が1.2インチ以上であるものに限定した補正である。これは本国際出願の明細書25頁の実施例1の記載内容に基づいた補正である。

今回の補正により追加した請求項17は、請求項8、9、10又は11のいずれか一項に記載の単結晶製造方法により製造した非調和溶融組成の単結晶体の直径が1.2インチ以上である旨の限定を行った補正であり、本国際出願の明細書の記載の範囲内の補正である。

以上

1/6

図 1



2/6

図 2

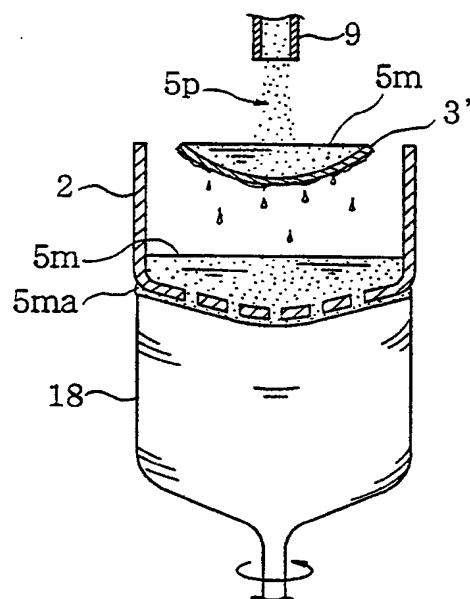
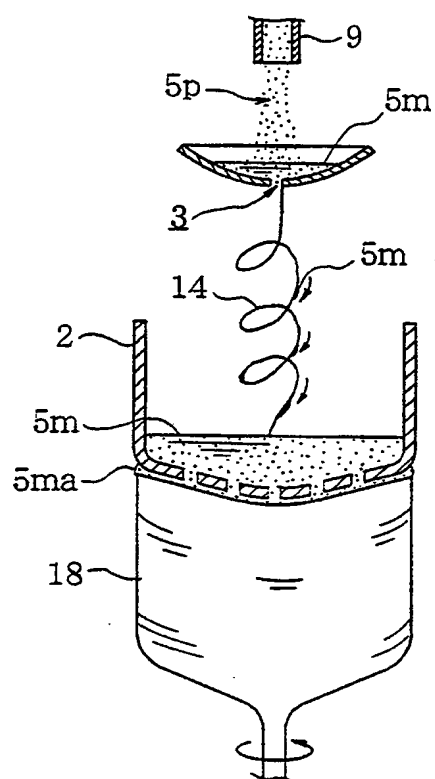
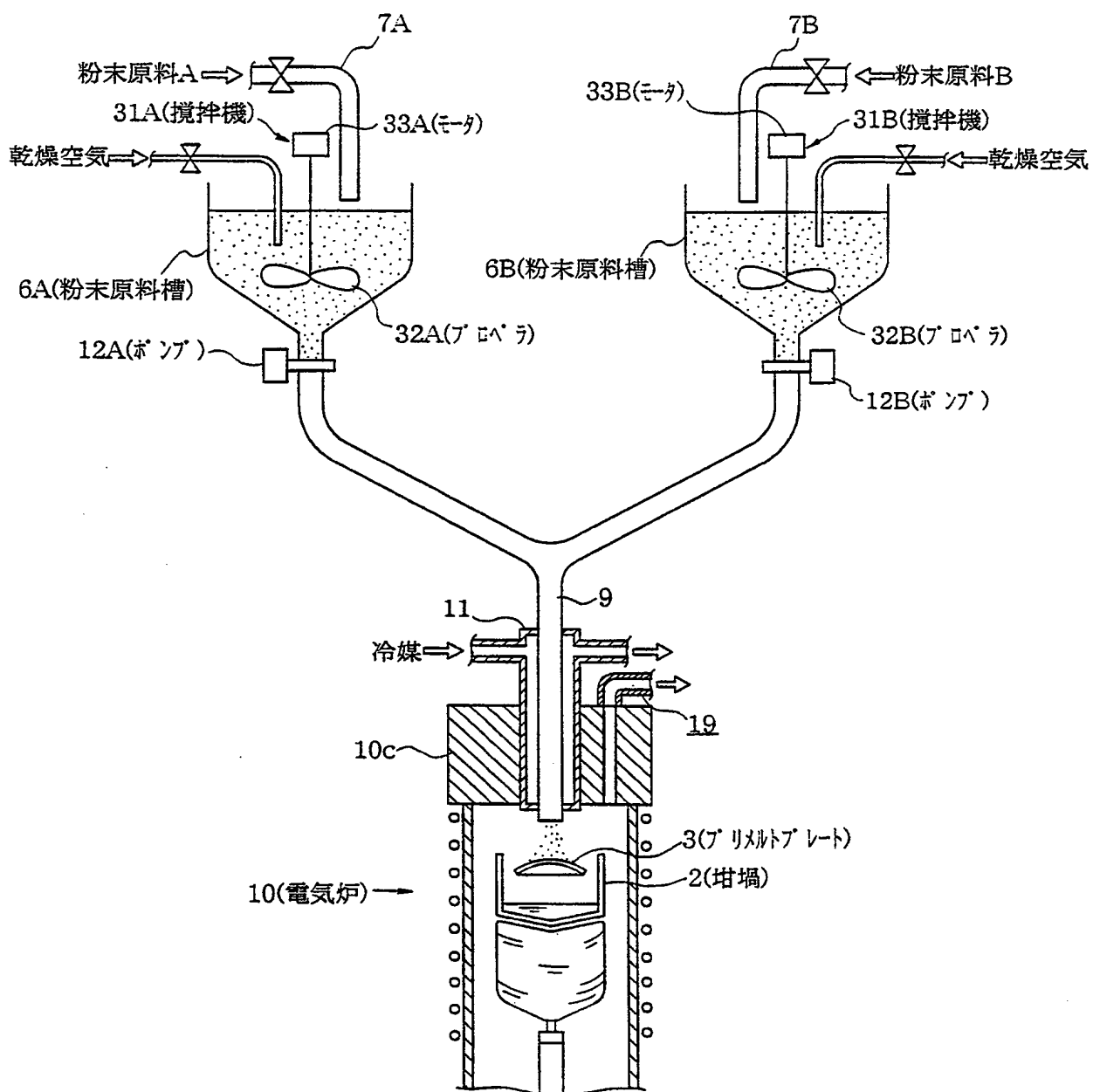


図 3



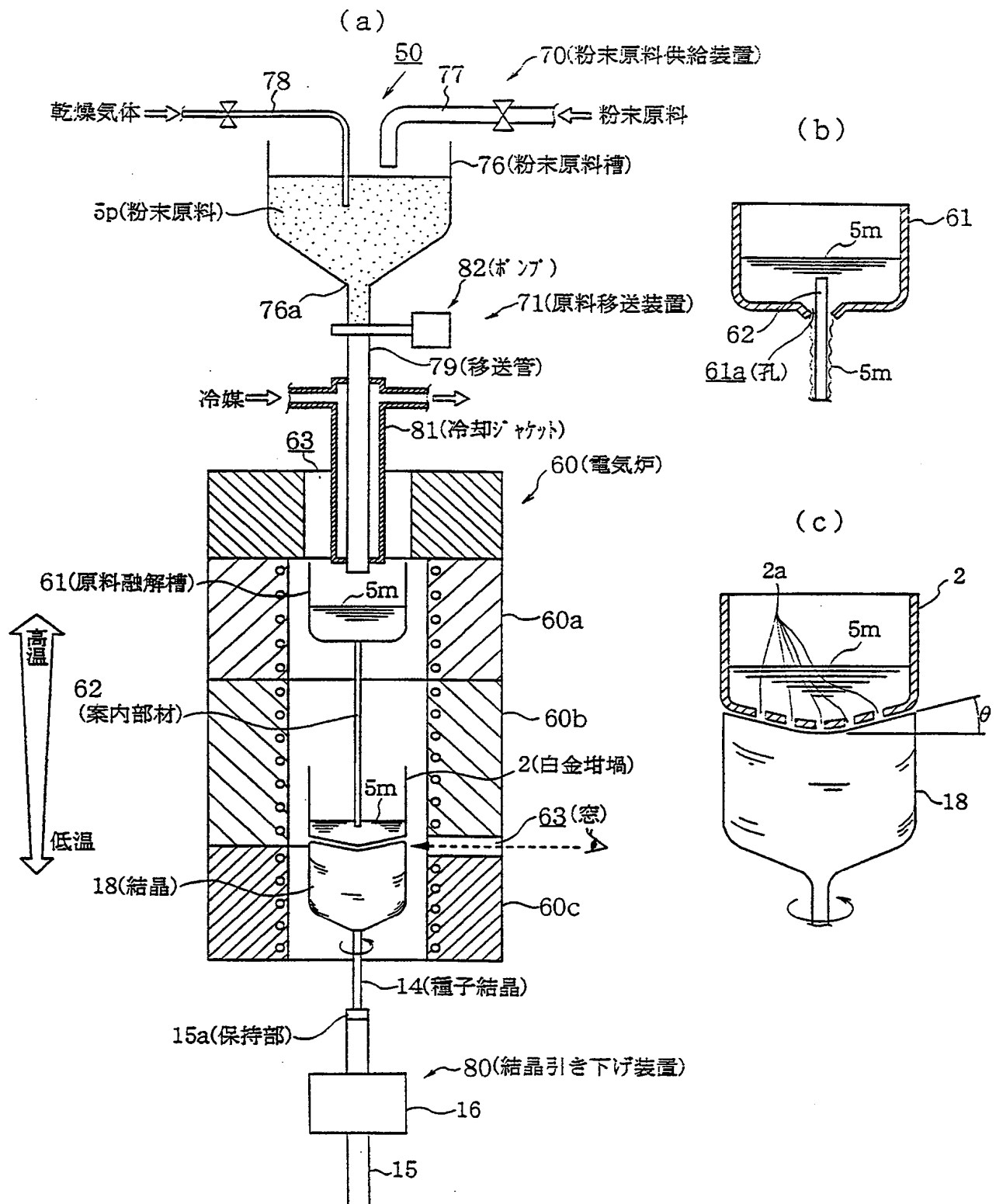
3/6

図 4



4/6

図 5



5/6

図 6

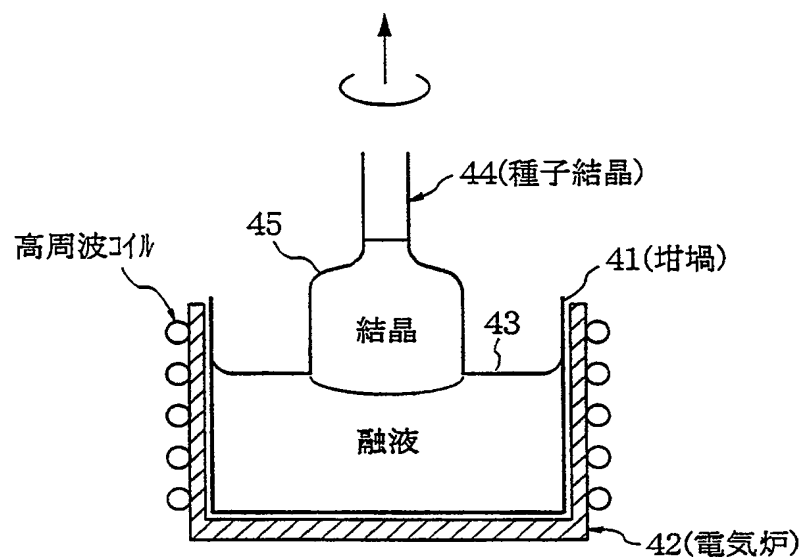
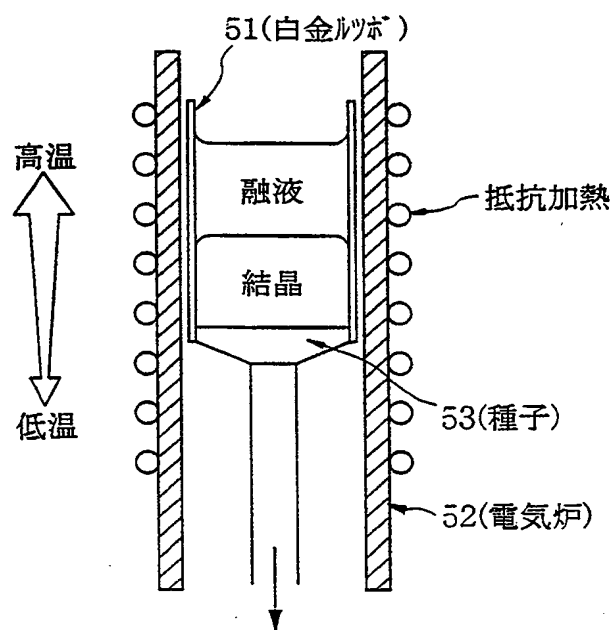


図 7



6/6

図 8

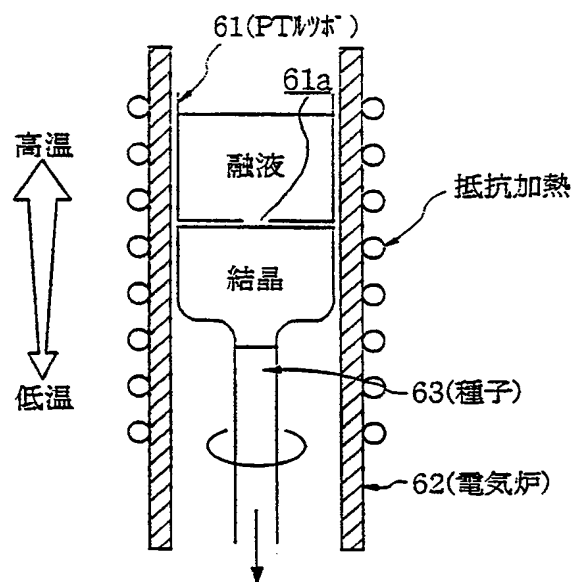
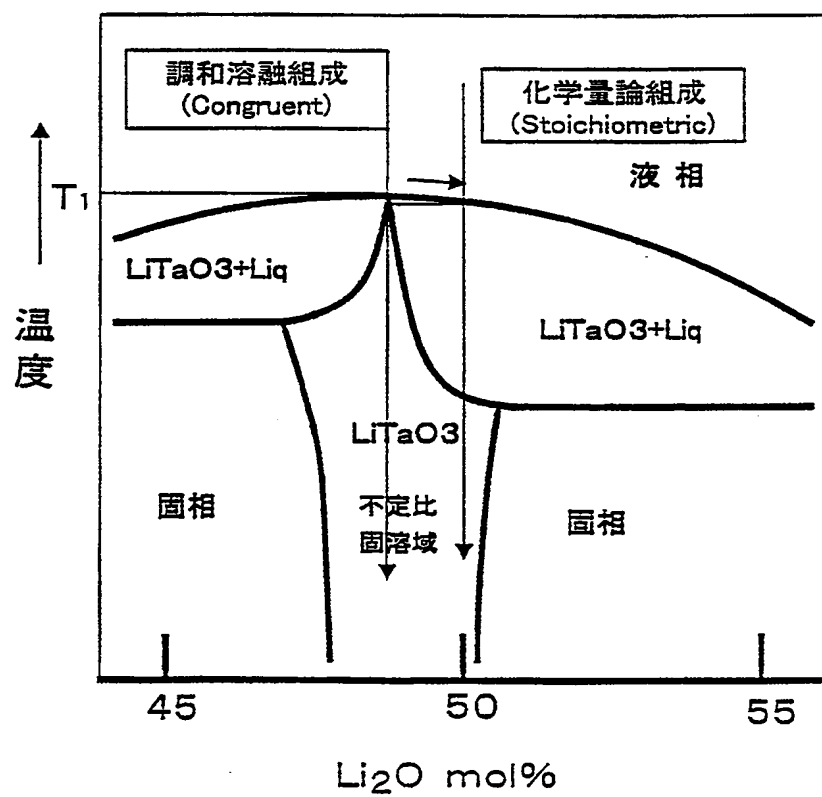


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C30B15/08, C30B29/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

Litao3, linbo3, lithium(w)tantalate, lithium(w)niobate, diameter, inch

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 05-310500, A (Hitachi Metals, Ltd.), 22 November, 1993 (22. 11. 93), Column 4, lines 34 to 43 ; Example 2 (Family: none)	12, 15, 16 14
A	Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 105, No. 7 (1997), Takao KITAGAWA et al., "Growth of Li2B407 Single Crystals by a Pulling-Down Method", p.616-619	1-11
A	Journal of Crystal Growth, Vol. 119(1992), Shin-ji Kan et al., "LiNbO3 single crystal growth by the continuous charging Czochralski method with Li/Nb ratio control", p.215-220	12, 13, 15, 16
A	JP, 06-191996, A (Hitachi Metals, Ltd.), 12 July, 1994 (12. 07. 94), Example 2 (Family: none)	12, 13, 15, 16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

"A"

Special categories of cited documents:
document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E"

"L"

earlier document but published on or after the international filing date
document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P"

document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 1999 (20. 08. 99)

Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/02848

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C30B15/08, C30B29/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE
litao3, linbo3, lithium(w)tantalate, lithium(w)niobate, diameter, inch

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 05-310500, A(日立金属株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 第4欄第34~43行, 実施例2(ファミリーなし)	12, 15, 16 14
A	Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 105, No. 7 (1997), Takao KITAGAWA et al., "Growth of Li2B4O7 Single Crystals by a Pulling-Down Method", p. 616-619	1-11
A	Journal of Crystal Growth, Vol. 119(1992), Shin-ji Kan et al., "LiNbO3 single crystal growth by the continuous charging Czochralski method with Li/Nb ratio control", p. 215-220	12, 13, 15, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20. 08. 99

国際調査報告の発送日
31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
五十 楼 毅
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 06-191996, A(日立金属株式会社), 12. 7月. 1994(12. 07. 94), 実施例2(ファミリーなし)	12, 13, 15, 16